

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-342065

(P2001-342065A)

(43)公開日 平成13年12月11日 (2001.12.11)

(51)Int.Cl.⁷C 0 4 B 35/495
H 0 1 L 41/187

識別記号

F I

C 0 4 B 35/00
H 0 1 L 41/18

テ-マコード(参考)

J 4 G 0 3 0
1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全4頁)

(21)出願番号

特願2000-160880(P2000-160880)

(22)出願日

平成12年5月30日 (2000.5.30)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 西田 正光

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 高橋 康一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【課題】無鉛で、結晶粒径が小さく、かつ結合係数と機械的Qが大きく、同時に周波数定数の大きい圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】一般式: $(L_{1-x}Na_{1-x-y}K_y)_{z-2w}Ma_{2w}Nb_{1-y}Mb_wO_3$ で表される圧電磁器組成物 (但し、 $0.03 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、 $0.001 \leq w \leq 0.05$ 、Maは少なくとも1種の2価の金属元素、Mbは少なくとも1種の3価の金属元素である。) とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(Li_xNa_{1-x-y}K_y)_{z-2w}Ma_{2w}Nb_{1-w}Mb_wO_3$ で表されることを特徴とする圧電磁器組成物。但し、 $0.03 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、 $0.001 \leq w \leq 0.05$ 、 Ma は少なくとも1種の2価の金属元素、 Mb は少なくとも1種の3価の金属元素である。

【請求項2】 前記 Ma が Sr 、 Ca 及び Ba からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素、前記 Mb が Bi 、 Sb 、 Y 、 Sm 、 Er 、 Ho 、 Tm 、 Lu 及び Yb からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素である請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】 Mn 、 Cr 及び Co からなる群から選ばれる少なくとも一種を、それぞれ MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CoO に換算して、1質量%以下の範囲内で添加含有せしめた請求項1又は2のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】 W 、 Ni 、 Al 及び Sn からなる群から選ばれる少なくとも一種を、それぞれ WO_3 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 NiO に換算して、1質量%以下の範囲内で添加含有せしめた請求項1乃至3のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子、アクチュエータ、圧電トランス、各種センサ等の圧電素子の材料として有用な圧電磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、圧電セラミック材料として $PbTiO_3$ を主成分とする、いわゆるチタン酸鉛系セラミックス、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ を主成分とする、いわゆるチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックス、又は様々な複合ペロブスカイト組成物、例えば $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 等を何種類か固溶する多成分系圧電磁器組成物が使われてきた。これらの組成物では成分の組成比を選ぶことにより用途に応じた様々な特性の圧電磁器を得ることができる。これらの圧電セラミックスはセラミックフィルタ、圧電ブザー、圧電点火栓、超音波振動子等に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電磁器は、周波数定数が2000Hz程度と小さいため、10MHz程度以上の厚み縦振動の共振子では、素子の厚みが0.2mm以下になり、加工が困難であった。

【0004】 また、上記の従来の材料は主成分として多量の鉛を含んでいるため、環境保護の観点から問題があった。

【0005】 更に、従来の材料は結晶粒径が大きいため、高周波の発振子などに使用することは困難であった。

【0006】 本発明は通常の焼成方法で製造が容易で、結合係数及び周波数定数が大きく、かつ結晶粒径が小さく、同時に機械的Qが大きい圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

【0007】 なお、ここで機械的Qとは、振動における共振の先鋒度を表す係数で、この値が大きいほど共振曲線が鋭くなる。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため本発明の圧電磁器組成物は、一般式： $(Li_xNa_{1-x-y}K_y)_{z-2w}Ma_{2w}Nb_{1-w}Mb_wO_3$ で表されることを特徴とする。但し、 $0.03 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、 $0.001 \leq w \leq 0.05$ 、 Ma は少なくとも1種の2価の金属元素、 Mb は少なくとも1種の3価の金属元素である。

【0009】 ここで、 x の範囲を $0.03 \leq x \leq 0.2$ としたのは、この範囲外では焼結性が劣るためである。 x は0.07以上で、0.17以下が更に望ましい。

【0010】 また、 y の範囲を $0 \leq y \leq 0.2$ としたのは、この範囲外では結合係数が小さくなるためである。なお、この範囲内では、 y の増加とともに誘電率を大きくすることができる。

【0011】 更に、 z の範囲を $0.98 \leq z \leq 1$ としたのは、 z が0.98未満では機械的Qの改善効果が少ないといためである。

【0012】 また、 w の範囲を $0.001 \leq w \leq 0.05$ としたのは、この範囲外では結晶粒径が大きく、結合係数が小さくなるためである。 w は0.005以上で、0.03以下が更に望ましい。

【0013】 本発明の圧電磁器組成物においては、前記 Ma は Sr 、 Ca 及び Ba からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素、前記 Mb は Bi 、 Sb 、 Y 、 Sm 、 Er 、 Ho 、 Tm 、 Lu 及び Yb からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であることが好ましい。

【0014】 また、本発明の圧電磁器組成物においては、 Mn 、 Cr 及び Co からなる群から選ばれる少なくとも一種を、それぞれ MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CoO に換算して、1質量%以下の範囲内で添加含有せしめることが好ましい。

【0015】 ここで、 Mn 、 Cr 、 Co の少なくとも一種の添加含有量を、それぞれ MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CoO に換算して1質量%以下の範囲内としたのは、この範囲外では機械的Qの改善効果が少ないといためである。また、これら金属の添加含有量は、上記と同様に換算して、0.1質量%以上で、0.5質量%以下の範囲が特に望ましい。

【0016】 また、本発明の圧電磁器組成物において

は、W、Ni、Al及びSnからなる群から選ばれる少なくとも一種を、それぞれWO₃、SnO₂、Al₂O₃、NiOに換算して、1質量%以下の範囲内で添加含有せしめることが好ましい。

【0017】ここで、W、Ni、Al、Snの少なくとも一種の添加含有量を、それぞれWO₃、SnO₂、Al₂O₃、NiOに換算して1質量%以下の範囲内としたのは、この範囲外では機械的Qの改善効果が小さいためである。また、これら金属の添加含有量は、上記と同様に換算して0.1質量%以上で、0.5質量%以下の範囲が特に望ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の圧電磁器組成物の実施の形態を説明する。

【0019】本発明の一般式： $(L_{i_x}Na_{1-x-y}K_y)_{z-2w}Ma_{2w}Nb_{1-w}Mb_wO_3$ で表される圧電磁器組成物を作製するために、原料としてLi₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Nb₂O₅、SrCO₃、CaCO₃、BaCO₃、Bi₂O₃、Sb₂O₃、Y₂O₃、Sm₂O₃、Er₂O₃、Ho₂O₃、Tm₂O₃、Lu₂O₃、Yb₂O₃、Mn₃O₄、Cr₂O₃、CoO、WO₃、SnO₂、Al₂O₃

及びNiOを使用して、これらを表1で表される組成比となるように秤量した後、これらの原料粉体をボールミルを用いてエタノールとともに20時間混合した。乾燥後、750～1100°Cで2時間仮焼した。これらを粗粉碎した後、ボールミルを用いてエタノールとともに15時間粉碎した。乾燥後、有機バインダーを加えて造粒した後、粉体を直径1.3mm、厚さ1mmの円板状の圧粉体に70MPaで加圧成形した。これを900～1250°Cの温度で1時間焼成した。焼成後、各組成で最大の密度の磁器を厚さ0.35mmに研磨した後、その両面にCr-Auの蒸着を施した。この素子を100～200°Cのシリコンオイル中で、両電極間に3～7kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理を行なった。

【0020】以上の工程により作製した磁器組成物について、平均結晶粒径、誘電率、厚み縦振動の電気機械結合係数kt、機械的Qを測定した。測定結果を表1に示す。なお、表1において、*印を付したものは、この発明の範囲外の比較例の磁器組成物を示す。

【0021】

【表1】

試料番号	組成					添加物		結晶粒径		結合係数		機械的Q
	z	x	y	Ma	Mb	w	質量%	質量%	μm	誘電率	kt	
1*	0.99	0.12	-	-	-	-	-	-	46	116	0.32	290
2	0.99	0.12	-	Sr	Bi	0.02	-	-	3.2	123	0.35	420
3	0.99	0.12	-	Ca	Y	0.01	-	-	3.0	121	0.37	380
4	0.99	0.12	-	Ba	Sb	0.005	-	-	4.1	114	0.35	360
5	0.99	0.12	-	Ba	Sb	0.02	-	-	1.2	126	0.43	420
6	0.99	0.12	-	Ba	Sb	0.05	-	-	1.0	142	0.38	370
7	0.99	0.12	-	Ba	Sm	0.01	-	-	2.1	129	0.41	460
8	0.99	0.12	-	Ba	Er	0.02	-	-	3.2	125	0.41	350
9	0.99	0.12	-	Ba	Ho	0.02	-	-	1.6	119	0.43	390
10	0.99	0.12	-	Ba	Tm	0.02	-	-	2.7	121	0.40	420
11	0.99	0.12	-	Ba	Lu	0.02	-	-	2.1	118	0.36	340
12	0.99	0.12	-	Ba	Yb	0.02	-	-	1.3	113	0.45	380
13	0.99	0.12	0.02	Ba	Yb	0.02	-	-	2.3	149	0.44	410
14	0.99	0.12	0.05	Ba	Yb	0.02	-	-	2.3	175	0.42	450
15	1.00	0.12	-	Ba	Sm	0.01	-	-	3.6	131	0.40	420
16	0.98	0.12	-	Ba	Sm	0.01	-	-	3.4	127	0.39	360
17	0.99	0.12	-	Ba	Sb	0.02	0.2MnO ₂	-	1.0	128	0.41	640
18	0.99	0.12	-	Ba	Sb	0.02	0.5MnO ₂	-	0.8	125	0.40	950
19	0.99	0.12	-	Ba	Sb	0.02	1.0MnO ₂	-	1.4	121	0.36	450
20	0.99	0.12	-	Sr	Bi	0.02	0.2Cr ₂ O ₃	-	2.1	119	0.37	510
21	0.99	0.12	-	Sr	Bi	0.02	0.5Cr ₂ O ₃	-	1.2	121	0.37	770
22	0.99	0.12	-	Sr	Bi	0.02	1.0Cr ₂ O ₃	-	2.5	113	0.35	530
23	0.99	0.12	-	Ca	Y	0.01	0.1CoO	-	2.3	119	0.35	490
24	0.99	0.12	-	Ca	Y	0.01	0.5CoO	-	1.8	121	0.34	840
25	0.99	0.12	-	Ca	Y	0.01	1.0CoO	-	2.6	115	0.34	520
26	0.99	0.12	-	Ba	Sb	0.02	-	0.2WO ₃	1.3	127	0.45	490

27	0.99	0.12	-	Ba Sb 0.02	-	1.0WO ₃	1.1	124	0.47	520
28	0.99	0.12	-	Ba Yb 0.02	-	0.5NiO	1.6	116	0.47	440
29	0.99	0.12	-	Ba Yb 0.02	-	1.0NiO	1.8	117	0.49	510
30	0.99	0.12	-	Ba Sm 0.01	-	0.2Al ₂ O ₃	2.1	128	0.43	560
31	0.99	0.12	-	Ba Sm 0.01	-	1.0Al ₂ O ₃	2.6	129	0.42	480
32	0.99	0.12	0.02	Ba Yb 0.02	-	0.5SnO ₂	2.7	124	0.46	460
33	0.99	0.12	0.02	Ba Yb 0.02	-	1.0SnO ₂	2.9	117	0.45	530
34	0.99	0.12	-	Ba Sb 0.02	0.5MnO ₂	0.2WO ₃	1.1	117	0.39	1230
35	0.99	0.12	-	Ba Sb 0.02	0.5MnO ₂	0.5NiO	1.4	113	0.42	1090
36	0.99	0.12	-	Sr Bi 0.02	0.2Cr ₂ O ₃	0.2Al ₂ O ₃	2.3	127	0.40	1020
37	0.99	0.12	-	Ca Y 0.01	0.5CoO	0.5SnO ₂	2.6	133	0.37	1140

また、上記実施例のすべてで、厚み縦振動の周波数定数 N_t は $2700 \sim 3200 \text{ Hz} \cdot \text{m}$ の範囲内にあった。

これは、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電磁器の値のおよそ 1.5 倍であった。

【0022】表1から明らかなように、比較例（試料1）を除く試料2～37では、平均結晶粒径が $4.1 \mu \text{m}$ 以下であり、かつ機械的Qが340以上である圧電磁器組成物が得られた。また、結合係数は大きな値を示した。

【0023】本発明の圧電磁器組成物は、機械的Qが大きく、結晶粒径が小さいため、低損失の高周波用共振子に特に適している。周波数定数も従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電磁器組成物の約1.5倍程度にも達する程度に大きいため、同じ周波数の厚み縦振動の共振子では、その厚みが従来の約1.5倍になる。このため、高

周波帯域での応用については特に有用な効果が得られる。また、本発明の圧電磁器組成物は、結合係数が大きいため、加速度センサ、各種センサー、アクチュエータ等に特に好適である。更に、本発明の圧電磁器組成物は、鉛を含まないため、環境保護の観点からも好ましい。

【0024】なお、本発明の圧電磁器組成物は、上記の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲内で、上記と同様の有用な効果が得られる。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、無鉛であって、製造が容易で、微小結晶粒径であり、結合係数と機械的Qが大きく、周波数定数が大きい圧電磁器組成物を提供することができ、その工業的価値は大である。

フロントページの続き

(72) 発明者 奥山 浩二郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 十河 寛
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 加藤 純一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
Fターム (参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA08 AA09
AA10 AA11 AA12 AA22 AA24
AA25 AA28 AA29 AA36 AA39
AA42 AA43 BA10